

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169323

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

(21)Application number : 2000-366078

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : SHIGEMORI KAZUNORI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner which does not cause filming and gray spots even in the case of service for printing over a long term, and a producing method of the toner.

SOLUTION: After coloring particles whose spheroidicity is 1 to 1.3 and which are spherical substantially, spherical organic particulates whose average particle size is 0.05 to 1  $\mu\text{m}$  and whose spheroidicity is 1 to 1.3, and spherical silica particulates (A) whose average particle size is 0.03 to 1  $\mu\text{m}$  and whose spheroidicity is 1 to 1.3 are mixed, they are made to pass through a sieve whose sieve opening is  $\geq 53 \mu\text{m}$  twice, whereby the toner in which the amount of a flocculated body having the size of  $\geq 45 \mu\text{m}$  is  $\leq 0.005 \text{ wt.}\%$  based on the weight of the toner is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-169323  
(P2002-169323A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
	3 7 2		3 7 2
	3 7 5		3 7 5
9/087			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-366078(P2000-366078)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 重森 和法

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

F ターム (参考) 2H005 AA08 AB06 CA02 CB13 EA05

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 耐久印字を行っても、フィルミングや灰色斑点の発生がないトナー、及び該トナーの製造方法を提供する。

【解決手段】 球形度が 1 ~ 1. 3 である実質的に球形の着色粒子と、平均粒径が 0. 0 5 ~ 1  $\mu$ m、球形度が 1 ~ 1. 3 の球形の有機微粒子と、平均粒径が 0. 0 3 ~ 1  $\mu$ m、球形度が 1 ~ 1. 3 の球形のシリカ微粒子

(A) とを混合させた後、目開きが 5 3  $\mu$ m 以上の篩を 2 度通過させることによって、トナー中に存在する 4 5  $\mu$ m 以上の凝集体量がトナー重量に対して 0. 0 0 5 重量 % 以下であるトナーを得る。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 着色粒子と、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の有機微粒子と、平均粒径が $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の球形のシリカ微粒子（A）とを含有するトナーにおいて、トナー中に存在する $45 \mu\text{m}$ 以上の凝集体量がトナー重量に対して $0.005$ 重量%以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 着色粒子と、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の有機微粒子と、平均粒径が $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ のシリカ微粒子（A）とを混合させた後、目開きが $53 \sim 250 \mu\text{m}$ の篩を少なくとも2度通過させることを特徴とするトナーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナー、及び該トナーの製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。トナーとしては、一般に、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を熔融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を得る粉碎法による粉碎トナー、あるいは結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、重合温度に加温し、重合後、濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る重合トナーとが一般的に使用されている。こうした方法により、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することはできるが、より高画質であること、高温高湿や低温低湿などの劣悪な環境下でも安定した画質を与えることなど画質の向上に関する要請は高まる一方である。

【0003】こうした要請に、結着樹脂の設計や、帯電制御剤や離型剤などの機能性成分を含有させることで対応する提案がされているほか、得られた着色粒子に、有機又は無機の微粒子に代表される外添剤を添加して、トナーの画質向上を図る提案もある。また、得られる画像に欠陥を発生させる原因としてトナーの製造中に発生あるいは混入するトナーの粗粒子や外添剤として添加した微粒子の凝集体等を取り除く目的で、外添剤を添加した後のトナーを篩に通す方法が提案されている。

【0004】例えば、特開平9-304968号公報は、重量平均粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の着色粒子と、外添剤と混合した後、目開きが重量平均粒子径に対して $2 \sim 35$ 倍である綾織りの網の篩で処理することを特徴とするトナーの製造方法が開示されている。特開2000-

75540号公報には、トナー粒子と、平均一次粒径が $50 \text{nm}$ 以下の無機微粒子と含有するトナーにおいて、トナー粒子と該無機微粒子を混合した後に超音波を照射し、該無機微粒子の $53 \mu\text{m}$ 以上の凝集体量がトナー重量に対し $0.01$ 重量%未満であることを特徴とするトナー及び該トナーの製造方法が開示されている。また、特開平01-202761号公報には、 $100$ メッシュの篩を通した後、更に $150 \sim 200$ メッシュの篩を通し得る寸法に形成されるトナーが提示されている。

【0005】しかしながら、本発明者らの検討結果によると、特開平9-304968号公報の製造方法及びそれにより得られるトナーでは、篩の目開きの規定が幅広く、使用する篩の目開きが小さいと処理時間が大幅に伸び、しかも目開きの小さな篩はそれに使用される針金が細くなるために切れ易く、生産性が著しく低下し、逆に目開きが大きな篩を使用すると灰色斑点の発生を抑えられない。特開2000-75540号公報で得られるトナーでは、灰色斑点の発生を抑える効果が不十分であり、かつ上述したように使用する篩の目開きが小さいために、生産性が著しく低下する。また、特開平01-202761号公報で得られるトナーでも、耐久時の灰色斑点の発生を抑制することは困難であることが分かった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、着色粒子に、流動性、帯電均一性及び耐久印字性能の付与のために有機微粒子およびシリカ微粒子を添加してもフィルミング及び灰色斑点の発生がないトナー、また、該トナーを製造するに当り、生産性を低下させることのない製造方法を提供することにある。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、特定の着色粒子と、特定の有機微粒子及びシリカ微粒子（A）とを含有するトナーにおいて、トナー中に存在する $45 \mu\text{m}$ 以上の凝集体量がトナー重量に対して特定量以下であるトナーを用いることによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見によって、本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、着色粒子と、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の有機微粒子と、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のシリカ微粒子とを含有するトナーにおいて、トナー中に存在する $45 \mu\text{m}$ 以上の凝集体量がトナー重量に対して $0.005$ 重量%以下であるトナーが提供される。また、本発明によれば、着色粒子と、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の有機微粒子と、平均粒径が $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ のシリカ微粒子とを混合させた後、目開きが $53 \sim 250 \mu\text{m}$ の篩を少なくとも2度通過させるトナーの製造方法が提供される。

**【0008】**

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

本発明のトナーは、着色粒子と、有機微粒子及びシリカ微粒子（A）を含有してなる。

【0009】本発明に使用される着色粒子は着色剤及び結着樹脂を含有してなり、例えば、

①結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を得る粉碎法、②結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させ、所定温度まで加温して重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る懸濁重合法、③乳化重合や懸濁重合により得た結着樹脂の粒子と、着色剤並びに帯電制御剤を含有してなる粒子とを、結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより着色粒子を得る会合法、④親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することにより着色粒子を得る転相乳化法等により製造することができるが、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、懸濁重合法により得られたトナーを使用することが好ましい。また、着色粒子は異なる重合体を組み合わせて得られるカプセル構造（以下、コアシェル構造ということがある。）にすることもできる。

【0010】着色粒子の球形度は、特に限定されないが、通常1～1.3である。球形度が大きいと転写性が低下することがある。また、着色粒子の粒径は、通常、体積平均粒径（ $d_v$ ）が3～12 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4～10 $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径と個数平均粒径（ $d_n$ ）の比（ $d_v/d_n$ ）が1～1.3の範囲のものであるのが望ましい。本発明において球形度は、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ $S_c$ ）を粒子の実質投影面積（ $S_r$ ）で割った値（ $S_c/S_r$ ）である。

【0011】結着樹脂の具体例としては、従来からトナーに広く用いられている樹脂類、例えば、ポリスチレン、ポリp-ークロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-p-ークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、ス

チレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0012】結着樹脂を製造するために用いられる好ましい重合性単量体として、モノビニル単量体を使用することができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体や、スチレン系単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0013】結着樹脂を製造するにあたり、架橋性単量体や架橋性重合体などの架橋性化合物を重合性単量体と共に用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等の2個のビニル基を有するその他のジビニル化合物；ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリア

クリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。等のその他のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリマー（水酸基含有ポリエチレン、水酸基含有ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）と、アクリル酸やメタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸とのエステル等を挙げることができる。これらの架橋性単量体および架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。使用量は、重合性単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。こうした重合性単量体や架橋性化合物が重合して結着樹脂となる。

【0014】結着樹脂を製造するために用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーブチルネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、ジ-イソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0015】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。また、結着樹脂を製造するにあたり、更に分子重量調整剤などを添加することもできる。

【0016】着色粒子に含まれる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および／または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものを用

いる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全上の問題が起こることがある。

【0017】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノ化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して1～10重量部である。

【0018】トナーの性能を向上させるため、離型剤や負帯電性の帯電制御剤などが添加できる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシュアトロブシュワックス）、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走

査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは40~160℃、更に好ましくは50~120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50~80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは、定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を得るために用いる重合性単量体100重量部に対して、0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0020】帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、着色粒子中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、各種の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、ポントロンNO1（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロンブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-81（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンE-89（オリエント化学社製）、ポントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147（日本カラーリット社製）等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部の割合で用いられる。

【0021】着色粒子は磁性材料を含有していても良い。この場合使われる材料としては、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、

タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等があげられる。

【0022】重合法による製造は、通常、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって行われる。重合を安定に行うために、反応液に分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散剤の洗浄後の残存性が少なく、画像の悪い影響が少ないので好適である。

【0023】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。また、水溶性多価金属塩と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比Aは $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲である。

【0024】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5 $\mu$ m以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1 $\mu$ m以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0025】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部の割合で使用する。この割合が低すぎると、重合体粒子の凝集物が生成し易くなり、逆に、この割合が高すぎると、トナー粒径の分布が広がるので、分級によって、収率が低下する。

【0026】着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子とすることができる。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コアシェル構造の着色粒子は粉碎法により得られたものでも、懸濁重合法や乳化重合法により

得られたものであっても良い。

【0027】コアシェル粒子の場合、コア粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、通常 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径( $d_v$ )／個数平均粒径( $d_p$ )も特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。

【0028】コアシェル粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常 $80/20\sim 99.9/0.1$ で使用される。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0029】コアシェル粒子のシェル層の平均厚みは、通常 $0.001\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル構造の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているだけでもよい。コアシェル粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0030】コアシェル粒子を製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特に*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0031】*in situ*重合法によるカプセルトナーの製造法を以下に説明する。分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体（コア用重合性単量体）、着色剤、および本発明に係わる上述した離型剤を含有する重合性単量体組成物（コア用単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造し、更に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでカプセルトナーを得ることができる。コア粒子は、上述した懸濁重合法により得られるトナーと同じ要領で得ることができる。

【0032】コア用単量体として、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 $60^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $40\sim 60^\circ\text{C}$ の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆にガラス転移温度が低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は1種または2種以上を組み合

わせて使用することが多い。

【0033】カプセルトナーの場合、コア粒子の体積平均粒径は、通常 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ が好ましい。また、体積平均粒径( $d_v$ )／個数平均粒径( $d_p$ )は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。こうした粒径や粒径分布を持つトナーは、上述した懸濁重合によって得ることができる。

【0034】得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が形成される。シェル形成の具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加する、またはブランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0035】シェル用単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が $80^\circ\text{C}$ を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。ここでガラス転移温度は、上述の方法と同様にして算出された値である。

【0036】シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子用単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常 $50\sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80\sim 110^\circ\text{C}$ である。コア粒子用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常 $10^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $20^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $30^\circ\text{C}$ 以上である。

【0037】シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0038】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系

開始剤：クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.001～1重量%である。

【0039】コア用単量体およびシェル用単量体は、通常80/20～99.9/0.1（重量比）で使用される。シェル用単量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0040】外添剤は、有機微粒子及びシリカ微粒子（A）を含有する。有機微粒子は、その体積平均粒径が0.05～1 $\mu$ m、好ましくは0.1～0.8 $\mu$ mである。球形度は特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2の球形のものである。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度が大きすぎると流動性が低下する場合がある。

【0041】有機微粒子のガラス転移温度は特に限定されないが、粒子同士のブロックを抑制するという点から、微粒子を構成する化合物のガラス転移温度は、通常60～250℃、好ましくは80～200℃である。有機微粒子を構成する化合物として、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ウレタン重合体、ポリアミド重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニリデン重合体、セルロース等が挙げられ、これらの中でも、メタクリル酸エステル重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体が好ましい。具体的には、メタクリル酸メチル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体が挙げられ、これらの中でも、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコアシェル型粒子が好ましい。

【0042】有機微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。この量が少ないとフィルミングが起こり易く、逆に多くなると流動性が悪くなりカスレ易くなることもある。

【0043】シリカ微粒子（A）は、その体積平均粒径が0.03～1 $\mu$ m、好ましくは0.05～0.5 $\mu$ mである。球形度は特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2の球形のものである。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度が大きすぎると流動性が低下する場合がある。

【0044】シリカ微粒子（A）は、メタノール法という方法で測定される疎水化度が通常30～90%、好ましくは40～80%である。疎水化度が小さいと環境に

よる影響が大きく、特に高温高湿条件下でカブリが発生し易くなることもある。

【0045】シリカ微粒子（A）の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部用いる。添加量が少ないと研磨効果が小さくなり、フィルミングの発生を押さえられなくなり、逆に多いと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなることもある。

【0046】本発明のトナーには、上述した有機微粒子及びシリカ微粒子（A）の他に、シリカ微粒子（A）以外の無機微粒子を外添剤として含有することができる。その場合、無機微粒子は、体積平均粒径が5～40nm、好ましくは10～30nmの、シリカ又は酸化チタンが好ましい。体積平均粒径が小さすぎると低温低湿時にチャージアップして印字濃度が低下することがあり、逆に大きすぎると高温高湿時に帯電量が低下してカブリが多くなることもある。

【0047】無機微粒子は、メタノール法という方法で測定される疎水化度が通常30～90%、好ましくは40～80%である。疎水化度が小さいと環境による影響が大きく、特に高温高湿条件下でカブリが発生し易くなることもある。

【0048】無機微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部用いる。添加量が少ないと研磨効果が小さくなり、フィルミングの発生を抑えられなくなり、逆に多いと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなる。

【0049】本発明のトナーは、着色粒子と、有機微粒子及びシリカ微粒子（A）とを混合させた後、トナー中に存在する45 $\mu$ m以上の凝集体量がトナー重量に対して0.005重量%以下、好ましくは0.003重量%以下である。凝集体量が多いと、灰色斑点の発生が多くなる。

【0050】本発明のトナーは、その製法によって特に限定されないが、好適には着色粒子と、平均粒径が0.05～1 $\mu$ mの有機微粒子と、平均粒径が0.03～1 $\mu$ mのシリカ微粒子（A）とを混合させた後、目開きが53～250 $\mu$ mの篩を少なくとも2度通過させて製造する。

【0051】着色粒子と、外添剤である有機微粒子及びシリカ微粒子（A）とは、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機で混合する。その際、有機微粒子及びシリカ微粒子（A）は、ヘンシェルミキサー等で予め解砕しておくことが好ましく、それらはそれぞれ単独で行っても良く、混合した後に行っても良い。

【0052】篩の目開きは、好ましくは74～177 $\mu$ m、更に好ましくは88～125 $\mu$ mである。目開きが53 $\mu$ mより小さいと篩を通過するのに時間がかかり、生産性が著しく低下し、逆に250 $\mu$ mより大きいと灰



色斑点の発生を抑えることができなくなる。2度以上通過させる篩の目開きは、先に目開きの大きいものを使用し、次にそれより小さいものを使用しても、その逆に目開きの小さいものを先に大きいものを後に使用しても、また、目開きの同じ物を使用しても良い。

【0053】篩を通過させる方法は、特に限定されないが、篩に機械的に縦あるいは横に振動を与える方法、または篩に超音波の振動を与える方法、あるいはブローワー等で吸引して風力を利用する方法等がある。単位時間当たり篩を通過させるトナー量（処理量）に関しては特に制限されないが、生産性を考慮して、振動を与える方法では0.2～3t/m<sup>2</sup>・hr、好ましくは0.5～2t/m<sup>2</sup>・hrであり、風力を利用する方法では1～10t/m<sup>2</sup>・hr、好ましくは2～5t/m<sup>2</sup>・hrである。

#### 【0054】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

#### 【0055】【評価方法】

（体積平均粒径と粒径分布）着色粒子の体積平均粒径（ $d_v$ ）及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比（ $d_v/d_p$ ）は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100μm、媒体：イソトンII、濃度10%、測定粒子個数：100000個の条件で行った。

（個数平均粒径）シリカ、有機微粒子の個数平均粒径は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID〔（株）ニレコ製〕により、フレーム面積に対する粒子の面積率：最大2%、トータル処理粒子数：100個の条件で円相当径を算出し、その平均値を求めた。

【0056】（球形度）粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ $S_c$ ）を粒子の実質投影面積（ $S_r$ ）で割った値の球形度（ $S_c/S_r$ ）は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID〔（株）ニレコ製〕により、フレーム面積に対する粒子の面積率：最大2%、トータル処理粒子数：100個の条件で測定し、計算した100個についての平均値である。

【0057】（疎水化度）メタノール法による疎水化度は次に示す測定方法に従って求める。処理された無機微粒子0.2gを500mlのビーカーに秤取り、純水50mlを加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、液面下へメタノールを加えていく。液面上に試料が認められなくなった点を終点とし、次式により疎水化度を算出する。

$$\text{疎水化度}(\%) = (X / (50 + X)) \times 100$$

X：メタノール使用量（ml）

【0058】（凝集体量）トナー1000gを秤量し、ステンレス製325メッシュ篩にトナーを徐々に供給して、篩の裏側よりトナーを吸引した。篩上に残った凝集物をメタノールで洗浄した後、篩ごと乾燥し、秤量した。予め測定しておいた篩の重量を引いて、45μm以上の凝集体重量（ $W_g$ ）とし、以下の式から凝集体量を換算した。45μm以上の凝集体量（ $W_t(\%)$ ）=（ $W/1000$ ）×1000

【0059】（カブリ）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（20枚機）にコピー用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度23℃及び湿度50%の（N/N）環境、温度35℃及び湿度80%の（H/H）環境の各環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で連続印字を行い、印刷初期後（10枚印字時）と3万枚印字後に、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上の非画像部のトナーを粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）に付着させた。それを印字用紙に貼り付け、その白色度（B）を白色度計（日本電色製）で測定した。同様に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度（A）を測定した。カブリ値は、カブリ（%）=（A-B）の計算式で算出した。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

【0060】（フィルミング）市販の現像とクリーニングを同時に行う非磁性一成分現像方式のプリンター（20枚機）に、評価するトナーを入れ、温度23℃及び湿度50%（N/N）環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で連続印字を行い、500枚毎にハーフトーンの印字をさせて、白くぼけたフィルミングの発生する枚数をカウントした。最終印字枚数は3万枚である。表中に数字の記載のないものは、3万枚連続印字してもフィルミングが発生しなかったことを示す。

【0061】（灰色斑点）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（20枚機）にコピー用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度23℃及び湿度50%の（N/N）の環境下、5%印字濃度で、1枚毎、連続に印字を行い、印刷初期～3万枚印字までに、印字途中で白地に発生する灰色斑点の有無を確認し、発生印字枚数を調べた。

【0062】（生産性）外添処理したトナーを10gを秤量し、各目開きの篩に乗せ、その篩を粉体測定機（細川ミクロン社製；商品名「パウダーテスター」）を用いて、振動強度目盛4の条件で、振動させ、篩上にトナーが無くなる時間を測定した。篩を通過させる回数が2度の場合は、その数値を2倍した数値を処理にかかる時間とした。実施例1の目開き105μmの篩を2度通過させた時の処理時間を基準として、それに対する処理時間の比（目開き105μmの篩を2度通過させた時の処理

時間を100とした)で表した。

【0063】(参考例1)窒素置換した攪拌機付きの反応容器に、スチレン100部、スチレンスルホン酸ナトリウム2.5部、塩化ナトリウム1.5部、イオン交換水4000部を添加して混合した後、80℃に昇温する。昇温後、2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕(商品名:「VA-80」、和光純薬社製)の3%水溶液500部を添加して重合を開始した。途中、重合転化率を測定しながら、転化率が30%に達した時点で、t-ブチルメルカプタン0.1部を添加し、重合開始から7時間後に転化率を測定すると98%であった。次に、メタクリル酸メチル400部を15分掛けて添加し、更に3時間重合を続けた後に水冷して重合を停止させて、コアシェル型の有機微粒子の水分散液を得た。この時、重合転化率は97%、有機微粒子の個数平均粒子径は0.38 $\mu\text{m}$ 、球形度は1.13であった。

【0064】(実施例1)スチレン83部、n-ブチルアクリレート17部、カーボンブラック(商品名「#25B」、三菱化学社製;一次粒径40nm)6部、帯電制御剤(商品名「スピロンブラックTRH」、保土ヶ谷化学社製)0.5部、ジビニルベンゼン0.6部、t-ブチルメルカプタン1部、およびサゾールワックス(商品名「パラフrint スプレー 30」、サゾール社製)2部を室温下、ビーズミルで分散させ、均一混合液を得た。前記混合液を攪拌しながら、重合開始剤t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(商品名:「パーブチルO」日本油脂社製)5部を添加し、液滴が均一になるまで攪拌を続けた。

【0065】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)4.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の

金属水酸化コロイド)分散液を調製した。上記コロイドに、上記重合性単量体組成物を投入しTKホモミキサーを用いて12000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した重合性単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間重合した後冷却し、重合体粒子の水分散液を得た。

【0066】上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加しpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、着色粒子を得た。着色粒子の体積平均粒径は7.8 $\mu\text{m}$ 、粒径分布の指標である体積平均粒径( $d_v$ )/個数平均粒径( $d_p$ )は1.25、球形度は1.15であった。

【0067】得られた着色粒子100部と、参考例で得、予めヘンシェルミキサーでした解砕平均粒径0.38 $\mu\text{m}$ 、球形度1.13の有機微粒子0.6部と、ヘンシェルミキサーでした平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ 、球形度1.12、疎水化度60%のシリカ微粒子(A)(商品名「KMPX100」、信越化学工業社製)0.9部及びその他の無機微粒子として平均粒径7nm、疎水化度67%のシリカ微粒子(B)(商品名「RX300」、日本アエロジル社製)0.3部とを、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1400rpmで混合した後、目開き105 $\mu\text{m}$ の風力分級機を通過させ、次いで目開き105 $\mu\text{m}$ の振動式篩を通過させて、トナーを得た。得られたトナーについて、45 $\mu\text{m}$ 以上の凝集体量の測定及び印字評価を行った。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
着色粒子	100	100	100	100	100	100	100
外添剤							
有機微粒子	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6
シリカ微粒子(A)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-
シリカ微粒子(B)	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3
篩の目開き( $\mu\text{m}$ )	105	74	105	105	297	105	105
篩通し回数	2	2	2	1	2	2	2
45 $\mu\text{m}$ 以上の凝集体量(%)	0.003	0.001	0.005	0.008	0.024	0.004	0.008
カブリ							
3万枚印字(N/N)	4.5	4.2	4.8	4.6	3.8	4.4	4.0
3万枚印字(H/H)	6.3	5.5	6.4	5.6	4.6	5.6	5.4
フィルミング	無し	無し	無し	無し	無し	8000	16000
灰色斑点	無し	無し	無し	14000	6500	無し	15000
生産性	100	220	110	50	60	100	100

【表1】

【0069】（実施例 2～3、比較例 1～4）外添剤、使用する篩の目開き及び篩を通す回数を表 1 に示すように変えた他は、実施例 1 と同様にして評価した。その結果を表 1 に示す。

【0070】表 1 のトナーの評価結果から、以下のことがわかる。45  $\mu\text{m}$  以上の凝集物量が多い比較例 1 及び 2 のトナーは、灰色斑点が発生し易い。外添剤に有機微粒子を含有しない比較例 3 のトナーは、フィルミングが発生し易い。外添剤にシリカ微粒子（A）を含有せず且つ 45  $\mu\text{m}$  以上の凝集物量が多い比較例 4 のトナーは、

フィルミング及び灰色斑点が発生し易い。これに対して、本発明の実施例 1～3 のトナーは、印字枚数が増加しても、フィルミング及び灰色斑点が発生し難いことがわかる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、着色粒子に、流動性、帯電均一性及び耐久印字性能の付与のために有機微粒子およびシリカ微粒子を添加してもフィルミング及び灰色斑点の発生がないトナーが得られる。また、生産性を低下させることのない該トナーの製造方法が提供される。